

Title	Thermoelectric Properties of Group 13 elements-filled Skutterudites
Author(s)	Adul, Harnwunggmoung
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59196
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照 ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	アドゥン ハーンワンモアン Adul Harnwungmoung			
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）			
学 位 記 番 号	第 2 4 9 4 3 号			
学 位 授 与 年 月 日	平成 23 年 9 月 20 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科環境・エネルギー工学専攻			
学 位 論 文 名	Thermoelectric Properties of Group 13 elements-filled Skutterudites （第 13 族元素を充填したスキュテルダイト化合物の熱電特性）			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山中 伸介 (副査) 教 授 山本 孝夫 准教授 中川 貴 准教授 黒崎 健			

論 文 内 容 の 要 旨

In this thesis, the thermoelectric (TE) properties of group 13 elements (Ga, In, and Tl)-filled skutterudites were studied, with the goal of developing high performance TE materials. This thesis is composed of five chapters. In the first chapter, the basic science, engineering, and theory of thermoelectrics were explained. Skutterudite compounds of the composition MX_3 where M is a metal atom such as Co, Rh, or Ir, and X represents a pnictogen atom such as P, As, and Sb have two cages per unit cell in the structure. When a third atom is incorporated into the cage, the formula of the compounds becomes RM_nX_{12} , and this is referred to the filled-skutterudite. The R atoms are weakly bonded with the other atoms of the cage structure and rattle within the cage, leading to effective phonon scattering.

In the second chapter, the author tried to reduce the thermal conductivity of CoSb_3 by substitution of Rh for Co. The TE properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$ ($x \sim 0.3$) were studied. All samples indicated n-type semiconductor characteristics. The Rh substitution for Co reduced the lattice thermal conductivity, due to the alloying scattering effect which is the different mechanism from the rattling effect.

In the third chapter, the TE properties of single element-filled skutterudites were studied. The TE properties of $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.30$), $\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.25$), and $\text{Tl}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Rh}_y)_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.20$ and $y \sim 0.20$) were examined. Ga was filled only up to $x \sim 0.02$ in $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. The Ga-adding into CoSb_3 slightly reduced the electrical

resistivity, the absolute Seebeck coefficient, and the lattice thermal conductivity. On the other hand, Tl was filled up to $x \sim 0.15$ in $\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Tl-filling increased the carrier concentration, drastically reduced the lattice thermal conductivity, but did not affect the carrier mobility significantly. Consequently, the dimensionless figure of merit ZT was enhanced by Tl-filling; the maximum ZT obtained for $\text{Tl}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ was 0.90 at 600 K. Tl is one of the most ideal filling atoms for enhancement of the TE properties of CoSb_3 .

In the fourth chapter, the TE properties of double elements-filled skutterudites were studied. The TE properties of $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.30$), $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.30$), and $\text{Ga}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.25$) were examined. Among the three systems, the Tl-In-double filled system exhibited the best TE properties. Tl and In were filled up to $x \sim 0.09$ in $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, and when exceeding the filling limit, In existed as nano-sized In_2O_3 at grain boundaries. Not only the rattling by the double-filling elements but also the nano-sized precipitates of In_2O_3 scattered phonons effectively, leading to significant reduction of the lattice thermal conductivity. The maximum ZT was 1.2 at 700 K obtained for $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. The double-filling method is effective for enhancement of the TE properties of CoSb_3 .

In the last chapter, the obtained results were summarized and suggestions for future works were proposed.

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、高性能熱電材料を開発することを目的として、第 13 族元素を充填したスキュテルダイト化合物の熱電特性を研究したものである。本論文は、以下の五章から構成されている。

第一章では、導入部として、熱電変換に関する基礎的な科学と理論及び過去に研究されているスキュテルダイト化合物の熱電特性が述べられている。

第二章では、 CoSb_3 の熱伝導率を低減するために、Co サイトに Rh を置換した $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_3$ ($x \sim 0.3$) が作製され、その熱電特性が評価されている。合金化散乱効果によりフォノンが散乱されることで、熱伝導率が効果的に低減されることが示されている。

第三章では、 CoSb_3 の副格子内に一種類の第 13 族元素を充填したスキュテルダイト化合物： $\text{Ga}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.30$)、 $\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.25$)、 $\text{Tl}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Rh}_y)_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.20$ and $y \sim 0.20$) が作製され、その熱電特性が評価されている。Ga は CoSb_3 に殆ど充填されないが、Tl は副格子の約 15%相当量まで充填されることが示されている。Tl を充填することでキャリア濃度が上昇する一方でキャリア移動度は大きく変化しないこと、ラットリング効果により熱伝導率が大幅に低減されることが示されている。 $\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の系において、熱電変換性能指数 $ZT=0.9$ が達成されたことが示されている。Tl の充填は CoSb_3 の熱電特性の向上に有効であると結論付けられている。

第四章では、 CoSb_3 の副格子内に二種類の第 13 族元素を同時に充填したスキュテルダイト化合物： $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.30$)、 $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.30$)、 $\text{Ga}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x \sim 0.25$) が作製され、その熱電特性が評価されている。これら三つの系の中で、 $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ が最も熱電性能が高いことが示されている。 $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ において、Tl は全量 CoSb_3 に充填されており、一方、In は $x = 0.09$ まで充填されることが示されている。また、充填の上限を超えて添加された In は、材料の結晶粒界にナノサイズの In_2O_3 粒子となって存在することが示されている。Tl と In のラットリングによるフォノン散乱と結晶粒界におけるナノサイズの In_2O_3 粒子によるフォノン散乱が合わさることで、熱伝導率が効果的に低減されることが示されている。 $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ において熱電変換性能指数 $ZT=1.2$ が達成されたことが示されている。二種類の第 13 族元素、とりわけ Tl と In を同時に充填することは CoSb_3 の熱電特性の向上に有効であると結論付けられている。

第五章はまとめであり、本研究で得られた成果が要約されている。

以上のように、本論文は環境・エネルギー工学、特にエネルギーの有効利用技術としての熱電発電技術の開発に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。